

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/018359

International filing date: 04 October 2005 (04.10.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-294756  
Filing date: 07 October 2004 (07.10.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 November 2005 (17.11.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 0 月 7 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 2 9 4 7 5 6

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 2 9 4 7 5 6  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2 0 0 5 年 1 1 月 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

中 嶋



【書類名】	特許願
【整理番号】	2036460130
【提出日】	平成16年10月 7日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	C03C 3/066 H01J 11/02
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
【氏名】	松下電器産業株式会社内 宮崎 晃暢
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
【氏名】	松下電器産業株式会社内 長谷川 真也
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
【氏名】	松下電器産業株式会社内 豊田 誠司
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
【氏名】	松下電器産業株式会社内 越須賀 強
【特許出願人】	
【識別番号】	000005821
【氏名又は名称】	松下電器産業株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100107641
【弁理士】	
【氏名又は名称】	鎌田 耕一
【選任した代理人】	
【識別番号】	100115152
【弁理士】	
【氏名又は名称】	黒田 茂
【電話番号】	06-6316-8750
【連絡先】	担当
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	226219
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	0411187

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

以下の組成成分を含有し実質的に鉛を含まない無鉛ガラス。

$\text{SiO}_2$ : 0 ~ 15 wt %

$\text{B}_2\text{O}_3$ : 10 ~ 50 wt %

$\text{ZnO}$ : 26 ~ 50 wt %

$\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0 ~ 10 wt %

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ : 2 ~ 30 wt %

$\text{RO}$ : 5 ~ 38 wt %

[ただし、 $\text{RO}$ は $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ および $\text{BaO}$ から選ばれる少なくとも1つの酸化物を示す。]

【請求項 2】

30 ~ 300℃における熱膨張係数が、 $60 \times 10^{-7} \sim 85 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲にある請求項 1 に記載の無鉛ガラス。

【請求項 3】

無鉛ガラスの粉末と溶剤と樹脂とを含み、前記無鉛ガラスが請求項 1 または 2 に記載の無鉛ガラスであるガラスペースト。

【請求項 4】

互いに直交する表示電極とアドレス電極とを有し、

前記表示電極および前記アドレス電極から選ばれる少なくとも1つの電極が所定の誘電体層で被覆されているプラズマディスプレイパネルであって、

前記誘電体層が請求項 1 または 2 に記載の無鉛ガラスを含むプラズマディスプレイパネル。

【請求項 5】

前記誘電体層が、前記無鉛ガラスの粉末と溶剤と樹脂とを含むガラスペーストを、前記少なくとも1つの電極を覆うように塗布したのち焼成することによって形成された誘電体層である請求項 4 に記載のプラズマディスプレイパネル。

【請求項 6】

前記誘電体層を覆うように形成された保護層を備え、

前記保護層が $\text{MgO}$ を主成分とする請求項 4 または 5 に記載のプラズマディスプレイパネル。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 無鉛ガラスならびにそれを用いたガラスペーストおよびプラズマディスプレイパネル

【技術分野】

【０００１】

本発明は、無鉛ガラスならびにそれを用いたガラスペーストおよびプラズマディスプレイパネルに関する。

【背景技術】

【０００２】

近年、プラズマディスプレイパネル（以下、「PDP」という場合がある。）、FED、液晶ディスプレイなどのフラットパネルディスプレイは、薄型軽量化を実現できるディスプレイとして注目されている。

【０００３】

これらのフラットパネルディスプレイは、ガラス基板とその上に配置された構成要素を含む前面板と背面板とを備える。そして、前面板および背面板は互いに対向するように配置され、外周部が封止されている。

【０００４】

上述のように、PDPは、前面板と背面板とを対向させてその外周を封着用のガラスによって封着した構成を有する。前面板は前面ガラス基板を含み、その表面上にストライプ状の表示電極が形成され、さらに、その上に誘電体層および保護層が形成されている。また、背面板は背面ガラス基板を含み、その表面上にストライプ状にアドレス電極が形成され、その上に誘電体層が形成され、さらに、隣り合うアドレス電極同士の間隔に隔壁が形成され、形成された隣り合う隔壁間に蛍光体層が形成されている。

【０００５】

前面板と背面板とは、双方の電極が直交するように且つ互いに対向するように配置された状態で、外縁部が封着される。内部に形成される密閉空間には、放電ガスが充填されている。

【０００６】

なお、表示電極は２本で１対を構成しており、以下の説明では、その一方をX電極といい、他方をY電極という。その１対の表示電極と１本のアドレス電極とが、放電空間を挟んで立体的に交差する領域が、画像表示に寄与するセルとなる。

【０００７】

以下、PDPの誘電体層について具体的に説明する。PDPの誘電体層は、電極上に形成されることから高い絶縁性を有すること、消費電力を抑えるために低い誘電率を有すること、剥れやクラックが入らないようにガラス基板との熱膨張係数がマッチングしていることなどが求められる。さらに前面ガラス基板に形成される誘電体層は、蛍光体から発生した光を効率よく表示光として利用するために、通常、可視光透過率の高い非晶質ガラスであることが要求される。

【０００８】

誘電体層は、通常、ガラス粉末、樹脂、溶剤、場合によって無機充填剤や無機顔料を含むガラスペーストを、スクリーン印刷等でガラス基板上に塗布し、乾燥、焼成することによって形成される。一方、PDPに使用されるガラス基板としては、価格や入手容易性の観点などからソーダライムガラスが一般的に使用されている。そのため、ガラスペーストの焼成は、ガラス基板の変形が生じない600℃以下で行われている。

【０００９】

PDPに用いられている誘電体層は、ガラス基板が変形を起こさない温度で焼成しなければならないため、比較的低融点のガラスで形成する必要がある。そのため、現在は、PbOを主原料とするPbO-SiO<sub>2</sub>系ガラスが主に使用されている。

【００１０】

そのような中、環境問題への配慮から、鉛を含まない誘電体層の開発が進められており

、たとえば、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ — $\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{ZnO}$ 系ガラスが提案されている（例えば特許文献1）。また、鉛を含まないことと同時に電極との反応性を低減させるため、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ — $\text{B}_2\text{O}_3$ 系低融点ガラスが提案されている（例えば特許文献2）。また、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ — $\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスに $\text{SnO}_2$ を添加した無鉛ガラス組成物が提案されている（例えば特許文献3）。

#### 【0011】

以下に、PDPの保護層について具体的に説明する。保護層は、放電時のイオン衝撃性から誘電体層を保護するとともに低い放電開始電圧で放電を発生させる目的で形成される。その目的を達成するために、保護層は特定の材料で形成される。現在、優れたスパッタ耐性を持ち、二次電子放出係数の大きな酸化マグネシウム（ $\text{MgO}$ ）を主成分とする材料が、保護層の材料として用いられている。

#### 【0012】

そのような中で、従来のPDPでは“放電遅れ”と呼ばれる問題があった。これは、アドレス期間において、アドレス放電のためのパルスが電極に印加されてから実際に放電が発生するまでに時間のずれが生じる現象である。放電遅れが大きいとアドレスパルス印加終了時点でもアドレス放電が生じない確率が高くなり、書き込み不良が生じやすくなる。この放電遅れは、高速駆動になるほど発生しやすい。このような放電遅れに関する対策としては、保護層に所定量の水素を添加する方法が開示されている（例えば特許文献4）。

【特許文献1】特開2003-128430号公報

【特許文献2】特開2002-53342号公報

【特許文献3】特開2001-48577号公報

【特許文献4】特開2002-33053号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0013】

上述したように、鉛を含まないガラスを用いた誘電体層については従来から提案されているが、保護層との関係については十分な検討がなされていない。また、放電遅れに関しては、保護層に所定量の水素を導入する上記従来技術が提案されているが、低コストで実現可能な別のアプローチによる課題の解決が求められている。

#### 【0014】

このような状況において、本発明は、鉛を含まない新規な無鉛ガラスおよびそれを用いたガラスペーストを提供することを目的の1つとする。また、本発明は、放電遅れおよび放電遅れの時間のバラツキの発生を効果的に抑制し、より良好な表示性能を発揮するPDPを提供することを目的の1つとする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0015】

上記目的を達成するために、本発明の無鉛ガラス（無鉛ガラス組成物）は、以下の組成成分を含有し実質的に鉛を含まない。

$\text{SiO}_2$ ：0～15wt%

$\text{B}_2\text{O}_3$ ：10～50wt%

$\text{ZnO}$ ：26～50wt%

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ：0～10wt%

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ ：2～30wt%

RO：5～38wt%

[ただし、ROは $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ および $\text{BaO}$ から選ばれる少なくとも1つの酸化物を示す。]

#### 【0016】

ここで、「実質的に鉛を含まない無鉛ガラス」とは、除去することが工業的に難しく且つ特性に影響を及ぼさないごく微量の鉛を含むガラスを含む。

#### 【0017】

本発明の無鉛ガラスでは、特に、 $\text{ZnO}$ の最小含有量を規定することによって保護層の

特性が良好になる。ZnOを上記最小含有量以上とした場合、Znのイオン半径とMgのイオン半径とが近いために誘電体層と保護層との界面での整合性が増加する。その結果、保護層の均質性や構造安定性が増加し、特性の向上に寄与するものと考えられる。また、ZnOの含有量は、安定したガラスが得られる含有量の最大値を上限としている。なお、ZnOの代わりにアルカリ土類金属を用いても同等の効果が見込まれるが、その場合には誘電体としてのガラス安定性が劣るという問題がある。

#### 【0018】

本発明の無鉛ガラスは、30～300℃における熱膨張係数が、 $60 \times 10^{-7} \sim 85 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲にあることが好ましい。この構成によれば、ガラス基板との熱膨張率の差を小さくすることができるので、誘電体の割れやクラックの発生を抑制することができる。

#### 【0019】

また、本発明のガラスペーストは、無鉛ガラスの粉末と溶剤と樹脂とを含み、前記無鉛ガラスが上記本発明の無鉛ガラスである。このペーストを焼成することによって、本発明の無鉛ガラスを任意の場所に任意の形状で形成できる。

#### 【0020】

また、本発明のプラズマディスプレイパネルは、互いに直交する表示電極とアドレス電極とを有し、前記表示電極および前記アドレス電極から選ばれる少なくとも1つの電極が所定の誘電体層で被覆されているプラズマディスプレイパネルであって、前記誘電体層が上記本発明の無鉛ガラスを含む。このPDPによれば、鉛を含まない誘電体層を備えるプラズマディスプレイパネルが得られる。

#### 【0021】

本発明のプラズマディスプレイパネルでは、前記誘電体層が、前記無鉛ガラスの粉末と溶剤と樹脂とを含むガラスペーストを、前記少なくとも1つの電極を覆うように塗布したのち焼成することによって形成された誘電体層であってもよい。この構成によれば、誘電体層を簡単に形成できる。

#### 【0022】

本発明のプラズマディスプレイパネルは、前記誘電体層を覆うように形成された保護層を備え、前記保護層がMgOを主成分とすることが好ましい。この構成によれば、保護層の特性が向上し、放電遅れの発生や放電遅れの時間のバラツキが抑制される。

#### 【発明の効果】

#### 【0023】

本発明の無鉛ガラスは、PDPの誘電体層の材料として好ましい。本発明の無鉛ガラスの粉末を含むガラスペーストを用いることによって、PDPの誘電体層を容易に形成できる。

#### 【0024】

また、本発明のPDPは、少なくとも1つの電極が、本発明の無鉛ガラスを含む誘電体層で形成されており、高い特性が得られる。特に、この誘電体層上にMgOを主成分とする保護層が形成されている場合には、保護層の特性が向上し、放電遅れの発生や放電遅れの時間のバラツキが抑制される。また、仮に放電遅れが発生した場合においても、各セルにおける放電遅れ時間のバラツキが従来よりも抑えられ、放電遅れ時間が平均化される。このように放電遅れ時間のバラツキが少ない場合、例えばアドレス期間におけるパルス印加のタイミングをパネル全体で所定時間遅らせるなどの対策を探ることによって、放電遅れによる書き込み不良の発生を飛躍的に効率よく防止することが可能になる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0025】

以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、以下の説明は本発明の一例であり、本発明はこれらによって限定されるものではない。

#### 【0026】

(プラズマディスプレイパネル)

図 1 は、本発明のプラズマディスプレイパネルの一例の概略図である。

【 0 0 2 7 】

図 1 の P D P 1 0 0 は、交流型（A C 型）の P D P であり、互いに主面が対向するように配置された前面板 9 0 および背面板 9 1 を含む。

【 0 0 2 8 】

前面板 9 0 は、前面ガラス基板 1 0 1 と、表示電極 1 0 2 と、誘電体層 1 0 6 と、保護層 1 0 7 とを含む。前面ガラス基板 1 0 1 は、前面板 9 0 のベースとなる部材であり、前面ガラス基板 1 0 1 上には表示電極 1 0 2 が形成されている。

【 0 0 2 9 】

表示電極 1 0 2 は、透明電極 1 0 3 と、黒色電極膜 1 0 4 と、バス電極 1 0 5 とからなる。透明電極 1 0 3 は、I T O などの透明導電膜で形成できる。黒色電極膜 1 0 4 は、黒色を呈する酸化ルテニウムを主成分とする膜であり、ガラス裏面側から見た場合の外光の反射を防止する役割を果たす。バス電極 1 0 5 は、高い導電性を有する銀を主成分とする電極であり、表示電極 1 0 2 の抵抗値を下げる役割を果たす。バス電極 1 0 5 の一端には、駆動回路に接続するための端子部 1 0 8 が形成されている。

【 0 0 3 0 】

表示電極 1 0 2 および前面ガラス基板 1 0 1 は、誘電体層 1 0 6 および保護層 1 0 7 で覆われている。

【 0 0 3 1 】

背面板 9 1 は、背面ガラス基板 1 1 1 と、アドレス電極 1 1 2 と、誘電体層 1 1 3 と、隔壁 1 1 4 と、隣接する隔壁 1 1 4 とうしの間隙（以下、「隔壁溝」という場合がある。）の内面に形成された蛍光体層 1 1 5 とを含む。

【 0 0 3 2 】

上記蛍光体層を構成する蛍光体としては、例えば、下記に示すような材料を用いることができる。

青色蛍光体  $B a M g A l _ { 1 0 } O _ { 1 7 } : E u$

緑色蛍光体  $Z n _ 2 S i O _ 4 : M n$

赤色蛍光体  $Y _ 2 O _ 3 : E u$

【 0 0 3 3 】

前面板 9 0 および背面板 9 1 は、図 1 に示すように重ね合わされ、その周縁部に設けられた封着ガラス 1 9 0 によって固定および封止されている。

【 0 0 3 4 】

放電空間 1 1 6 には、H e 、X e 、N e などの希ガス成分からなる放電ガス（封入ガス）が 6 6 . 5 ~ 7 9 . 8 k P a （ 5 0 0 ~ 6 0 0 T o r r ）程度の圧力で封入されている。

【 0 0 3 5 】

隣り合う一対（X電極およびY電極）の表示電極 1 0 2 と 1 本のアドレス電極 1 1 2 とは放電空間 1 1 6 を挟んで交差しており、それらが交差する領域が画像表示に寄与するセルとなる。

【 0 0 3 6 】

この P D P 1 0 0 において、点灯させようとするセルを横切るX電極とアドレス電極 1 1 2 との間に電圧が印加されてアドレス放電がなされた後に、そのセルを横切るX電極およびY電極にパルス電圧が印加されることによって維持放電が生じる。放電空間 1 1 6 では、この維持放電によって紫外線が発生し、発生した紫外線が蛍光体層 1 1 5 に当たることによって紫外線が可視光に変換される。このようにして、セルが点灯し、画像が表示される。

【 0 0 3 7 】

（プラズマディスプレイパネルの駆動方法）

P D P 1 0 0 では、駆動部（図示せず）によって、一対の表示電極（X電極およびY電極）の間隙に数十 k H z ~ 数百 k H z の A C 電圧が印加される。この電圧印加によってセ



ル内で放電が発生し、励起されたXe原子からの紫外線によって蛍光体115が励起され可視光が生じる。

#### 【0038】

その駆動方法の例としては、たとえば、いわゆるサブフィールド内時分割階調表示方式が挙げられる。この方式では、表示するフィールドを複数のサブフィールドに分け、各サブフィールドを更に複数の期間に分ける。各サブフィールドでは、初期化期間で画面全体において壁電荷を蓄積させるアドレス放電が行われ、その後の放電維持期間ですべての放電セルに対して一斉に交流電圧（サステイン電圧）が印加される。これによって、一定時間放電が維持され、発光表示が行われる。

#### 【0039】

この駆動時において、駆動部では各セルでの発光をON/OFFの2値制御によって階調表現するために、外部からの入力画像である時系列の各フィールドを、例えば6個のサブフィールドに分割する。各サブフィールドにおける輝度の相対比率が例えば1:2:4:8:16:32となるように重み付けをして、各サブフィールドのサステイン（維持放電）の発光回数が設定される。

#### 【0040】

PDP100の駆動波形の一例を図2に示す。図2は、フィールド中の第m番目のサブフィールドの駆動波形を示している。図2が示すように、各サブフィールドには、初期化期間、アドレス期間、放電維持期間、消去期間がそれぞれ割り当てられる。

#### 【0041】

初期化期間とは、それ以前のセルの点灯による影響（蓄積された壁電荷による影響）を防ぐため、画面全体の壁電荷の消去（初期化放電）を行う期間である。図2に示す波形では、すべての表示電極（X電極およびY電極）に放電開始電圧 $V_f$ を超える正極性のくんだりランプ波形のリセットパルス（印加）を印加する。これとともに、背面板91側の帯電とイオン衝撃とを防ぐために、すべてのアドレス電極112に正極性パルス（印加）を印加する。印加パルスの立ち上がり（立ち下がり）との差動電圧によって、すべてのセルで弱い面放電である初期化放電が生じ、すべてのセルにおいて壁電荷が蓄積され、画面全体が一様な帯電状態となる。

#### 【0042】

アドレス期間は、サブフィールドに分割された画像信号に基づいて選択されたセルのアドレッシング（点灯／不点灯の設定）を行う期間である。アドレス期間では、スキャン電極（X電極）を設置電位に対して正電位にバイアスし、すべてのサステイン電極（Y電極）を負電位にバイアスする。この状態で、パネル最上部のライン（一対の表示電極に対する横一列セル）から1ラインずつ順に各ラインを選択し、該当するスキャン電極（X電極）に負極性のスキャンパルス（印加）を印加する。また、点灯すべきセルに対応したアドレス電極112に対して、正極性のアドレスパルス（印加）を印加する。これにより上記初期化期間での弱い面放電を受け継ぎ、点灯すべきセルのみでアドレス放電が行われ、壁電荷が蓄積される。

#### 【0043】

放電維持期間は、階調順位に応じた輝度を確保するために、アドレス放電により設定された点灯状態を拡大して放電維持する期間である。ここでは、不要の放電を防止するために、すべてのアドレス電極112を正極性の電位にバイアスし、すべてのサステイン電極（Y電極）に正極性のサステインパルス（印加）を印加する。その後、スキャン電極（X電極）とサステイン電極（Y電極）とに対して交互にサステインパルス（印加）を印加し、所定期間放電を繰り返す。

#### 【0044】

消去期間では、スキャン電極（X電極）に漸減パルス（印加）を印加し、これによって壁電荷を消去させる。

#### 【0045】

なお初期化期間およびアドレス期間の長さは、輝度の重みに関わらず一定であるが、放

電維持期間の長さは輝度の重みが大いほど長い。つまり、各サブフィールドの表示期間の長さは互いに異なる。

#### 【0046】

PDP100では、サブフィールドで行われる各放電によって、Xeに起因する147nmに鋭いピークを有する共鳴線と、173nmを中心とする分子線からなる真空紫外線とが発生する。この真空紫外線が各蛍光体層115に照射され、可視光が発生する。そして、RGBごとのサブフィールド単位の組み合わせによって、多色・他階調の表示がなされる。

#### 【0047】

(無鉛ガラス)

本発明のPDP100では、誘電体層106がその構成材料として本発明の無鉛ガラスを含む。誘電体層106に含まれる本発明の無鉛ガラスの量は、本発明の効果が得られる限り特に限定はないが、通常、50重量%以上(たとえば80重量%以上や90重量%以上)が本発明の無鉛ガラスであることが好ましく、一例の誘電体層106は、実質的に本発明の無鉛ガラスのみからなる。誘電体層106を構成するガラス成分は、典型的には本発明の無鉛ガラスであり、誘電体層106に含有されるガラス成分には鉛が含まれていない。なお、誘電体層106が複数の層からなる場合、本発明の効果が得られる限り、それらのうちの少なくとも1つの層が本発明の無鉛ガラスを含めばよい。

#### 【0048】

以下、本発明の無鉛ガラスについて説明する。本発明の無鉛ガラスは、以下の組成成分を含有し実質的に鉛を含まない。

SiO<sub>2</sub>: 0~15wt%

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10~50wt%

ZnO: 26~50wt%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0~10wt%

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2~30wt%

RO: 5~38wt%

[ただし、ROはCaO、SrOおよびBaOから選ばれる少なくとも1つの酸化物を示す。]

#### 【0049】

SiO<sub>2</sub>は、ガラスの安定化に効果があり、その含有量は15wt%以下である。SiO<sub>2</sub>の含有量が15wt%を超えると軟化点が高くなって所定の温度での焼成が困難となる。SiO<sub>2</sub>の含有量は、より好ましくは10wt%以下である。更に、焼成後の気泡残留を低減するためには焼成時のガラス粘度を低くすることが好ましく、そのために、SiO<sub>2</sub>の含有量を1wt%以下とすることが好ましい。

#### 【0050】

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は本発明の無鉛ガラスの必須成分であり、その含有量は10~50wt%である。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が50wt%を超えるとガラスの耐久性が低下し、また熱膨張係数が小さくなると共に軟化点が高くなって所定の温度での焼成が困難となる。また、その含有量が10wt%未満ではガラスが不安定になって失透し易くなる。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のより好ましい範囲は15~50wt%である。

#### 【0051】

ZnOは、本発明の無鉛ガラスの主要成分の1つでありガラスを安定化させるのに効果がある。ZnOの含有量は26~50wt%である。ZnOの含有量が50wt%を超えると、結晶化し易くなって安定したガラスが得られなくなる。また、その含有量が26wt%未満だと、軟化点が高くなって所定の温度での焼成が困難になると共に、ガラスが失透しやすくなる。また、その含有量が26wt%未満だと、各種の温度物性の増加とともに保護層の特性の向上効果が発現しにくくなる。ZnOの含有量のより好ましい範囲は32~50wt%である。

#### 【0052】

$\text{Al}_2\text{O}_3$ は、ガラスの安定化に効果があり、その含有量は10wt%以下である。10wt%を超えると失透する恐れがあり、また軟化点が高くなって所定の温度での焼成が困難となる。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量は、8wt%以下であることが好ましく、また、0.01wt%以上であることが好ましい。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量を0.01wt%以上とすることによって、より安定なガラスが得られる。

#### 【0053】

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ は、本発明の無鉛ガラスの主要成分の1つであり、軟化点を下げ、熱膨張係数を上げる効果がある。その含有量は2～30wt%である。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の含有量が30wt%を超えると熱膨張係数が大きくなり、また誘電率が大きくなりすぎて消費電力を上昇させてしまう。また、その含有量が2wt%未満だと、軟化点が高くなって所定の温度での焼成が困難となる。

#### 【0054】

$\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ のアルカリ土類金属酸化物は、耐水性の向上、ガラスの分相の抑制、熱膨張係数の相対的な向上、といった効果を有する。それらの含有量の合計は、5～38wt%である。 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ の含有量の合計が38wt%を超えると失透する恐れがあり、また熱膨張係数が大きくなりすぎる。また、それらの合計が5wt%未満の場合は、上記効果が得られにくくなる。

#### 【0055】

$\text{ZnO}$ と $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の含有量の合計( $\text{ZnO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ )は、35～65wt%であることが好ましい。軟化点が低く、600℃以下の所望の温度において電極と反応せず、透過率の優れた誘電体を作製するためには、( $\text{ZnO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ )を35wt%以上とすることが好ましい。ただし、それらの合計が65wt%を超えるとガラスが結晶化しやすくなるという問題が生じる。

#### 【0056】

また、 $\text{ZnO}$ の含有量と、 $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量の合計( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ )との比である $[\text{ZnO} / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)]$ の値は、3以上であることが好ましい。 $\text{ZnO}$ は、 $\text{SiO}_2$ および $\text{Al}_2\text{O}_3$ に比べて軟化点低下の働きがあるため、上記の比を3以上とすることによって、軟化点が低く、600℃以下の所定の温度において電極と反応せず、透過率の優れた誘電体の作製が可能となる。

#### 【0057】

さらに $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の含有量と、 $\text{B}_2\text{O}_3$ と $\text{ZnO}$ の含有量の合計( $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$ )との比である $[\text{Bi}_2\text{O}_3 / (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO})]$ の値は、0.5以下であることが好ましい。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ は、 $\text{B}_2\text{O}_3$ および $\text{ZnO}$ に比べて誘電率の増大をもたらすため、上記範囲とすることによって、誘電率が低い誘電体層を形成でき、消費電力の低減が可能となる。

#### 【0058】

本発明の無鉛ガラスは上記成分を含み、典型的には上記成分のみからなるが、本発明の効果が得られる限り、他の成分を含有してもよい。該他の成分の含有量の合計は、好ましくは10wt%以下、より好ましくは5wt%以下である。該他の成分としては、たとえば、軟化点および熱膨張係数の調整、ガラスの安定化および化学的耐久性の向上等のために添加する成分が挙げられ、具体的には、 $\text{MgO}$ 、 $\text{X}_2\text{O}$  [ $\text{X}_2\text{O}$ は $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ ]、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ などが挙げられる。

#### 【0059】

本発明の無鉛ガラスは、PDPのガラス基板に好適な誘電体層の材料として使用できる。PDPに使用されるガラス基板としては、一般に入手が容易な窓板ガラスであるソーダライムガラスやPDP用に開発された高歪点ガラスがあり、それらは通常、600℃までの耐熱性、 $75 \times 10^{-7} \sim 85 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の熱膨張係数を持っている。

#### 【0060】

PDPの誘電体層は、ガラス基板にガラスペーストを塗布した後、焼成することによって形成される。そのため、焼成は、ガラス基板の軟化変形が起こらない600℃以下で行

う必要がある。また、ガラス基板の反り、誘電体層の剥がれやクラックを防止するためには、誘電体層を構成するガラス組成物の熱膨張係数を、ガラス基板よりも $0 \sim 25 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 程度小さくしておく必要がある。さらに誘電体層の誘電率が高いと電極に流れる電流が大きくなってPDPの消費電力が大きくなるため、好ましくない。

#### 【0061】

このため、本発明の無鉛ガラスでPDPの誘電体層を形成する場合、前述した範囲の組成で、軟化点が $600^\circ\text{C}$ 以下、熱膨張係数が $60 \sim 85 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、比誘電率が1以下となる無鉛ガラス組成物を用いるのが好ましい。さらに、歪などによる剥がれやクラックを抑制し、90%以上の歩留まりの達成を考慮すると、より好ましい熱膨張係数は $65 \times 10^{-7} \sim 85 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ である。

#### 【0062】

本発明の無鉛ガラスを用いてPDPの前面板の誘電体層を形成する場合、光学特性を損ねることなくガラス強度の向上や熱膨張係数の調整を行うために無機充填剤や無機顔料を添加してもよい。無機充填剤や無機顔料としては、たとえば、アルミナ、酸化チタン、ジルコニア、ジルコン、コーディエライト、石英などが挙げられる。

#### 【0063】

また、本発明の無鉛ガラスを用いて、PDPの背面板上に形成した電極を被覆してもよい。この場合においても、反射特性などの光学特性を向上させると共にガラス強度の向上や熱膨張係数の調整を目的として、無機充填剤や無機顔料を添加してもよい。無機充填剤や無機顔料としては、たとえば、アルミナ、酸化チタン、ジルコニア、ジルコン、コーディエライト、石英などが挙げられる。

#### 【0064】

本発明の無鉛ガラスをガラス成分として含む誘電体層を用いることによって、保護層から放出される放電に寄与する電子の数が増加し、放電遅れおよび放電遅れの時間のバラツキを抑制することができる。本発明によれば放電バラツキが抑制されるため、例えば、アドレス期間におけるパルス印加のタイミングをパネル全体で所定時間遅らせるなどの処置を行うことによって、放電遅れによる書き込み不良の発生を飛躍的に効率よく防止することが可能になる。

#### 【0065】

したがって、本発明のPDP100では、確実なアドレッシングが実現可能であるため、その分だけアドレス期間における印加パルス幅を多少小さくしても、良好な確率でアドレッシングを行うことができる。これにより、従来のようにデュアルスキャン方式を採用しなくても良好な駆動が可能であり、ドライバICの数を半減できるいわゆるシングルスキャン方式などの駆動方式で良好な駆動を行うことが可能である。この理由により、本発明によれば、駆動部の構成を簡単化することができ、低コストで生産が可能なPDPを実現できる。

#### 【0066】

なお、シングルスキャン方式では、その駆動方法の性質上、アドレス期間に割り当てられている時間が比較的短い。けれども、本発明によって放電遅れの時間を予め予測しておくことで、短いアドレス期間においても確実にパルス印加を行うためのタイミングを選択できる。

#### 【0067】

(ガラスペースト)

本発明の無鉛ガラスは、通常は、粉末の状態で使用される。本発明の無鉛ガラスの粉末に、印刷性を付与するためのバインダーや溶剤などを添加することによってガラスペーストが得られる。このガラスペーストを、ガラス基板上に形成された電極上に塗布、焼成することによって、電極を覆う誘電体層を形成できる。この誘電体層の上には、電子ビーム蒸着法などを用いて所定の厚さの保護層が形成される。なお、保護層の形成は、電子ビーム蒸着法に限らず、スパッタ法やイオンプレーティング法で行ってもよい。

#### 【0068】

本発明のガラスペーストは、無鉛ガラスの粉末と、溶剤と、樹脂（バインダー）とを含む。無鉛ガラスの粉末は、上記本発明の無鉛ガラスの粉末である。本発明のガラスペーストは、これらの成分以外の成分を含んでもよく、例えば、界面活性剤、現像促進剤、接着助剤、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、染料等、種々の目的に応じた添加剤を含んでもよい。

#### 【0069】

本発明のガラスペーストに含まれる樹脂（バインダー）は、低融点の無鉛ガラス粉末との反応性が低いものであればよい。たとえば、化学的安定性、コスト、安全性などの観点から、ニトロセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリエチレングリコール、カーボネート系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、メラミン系樹脂等が望ましい。

#### 【0070】

本発明のガラスペースト中の溶剤は、低融点ガラス粉末との反応性が低いものであればよい。たとえば、化学的安定性、コスト、安全性などの観点、および、バインダー樹脂との相溶性の観点から、酢酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等の乳酸のエステル類、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸アミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸ヘキシル、酢酸2-エチルヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、ブタン酸メチル（酪酸メチル）、ブタン酸エチル（酪酸エチル）、ブタン酸プロピル（酪酸プロピル）、ブタン酸イソプロピル（酪酸イソプロピル）等の脂肪族カルボン酸のエステル類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート類；テルピネオール、ベンジルアルコール等のアルコール類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、ブチルカルビトールアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレートアセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、安息香酸エチル、酢酸ベンジル等のエステル類；N-メチルピロリドン、NN-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤等が挙げられる。これらの溶剤は、単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

#### 【0071】

本発明のガラスペーストにおける溶剤の含有率は、ペーストの可塑性又は流動性（粘度）が、成形処理又は塗布処理に適したものとなる範囲で調整される。

#### 【0072】

なお、本発明のガラスペーストは、PDP背面板上に形成した電極を覆う誘電体層の形成にも適用できる。

#### 【0073】

（PDPの製造方法）

以下に、PDP100の製造方法の一例について説明する。まず、前面板90の作製方法について説明する。

#### 【0074】

平坦な前面ガラス基板101の一主面に、複数のライン状の透明電極103および黒色電極膜104を形成する。次に、黒色電極膜104上に銀ペーストを塗布した後、前面ガラス基板101全体を加熱することによって、銀ペーストを焼成し、バス電極105を形成する。このようにしてして表示電極102を形成する。

#### 【0075】

次に、表示電極102を覆うように、前面ガラス基板101の上記主面に本発明のガラスペーストをブレードコーター法によって塗布する。その後、前面ガラス基板101全体を90℃で30分間保持してガラスペーストを乾燥させ、次いで、560～590℃の範囲の温度で10分間焼成を行う。このようにして誘電体層106を形成する。

#### 【0076】

次に、誘電体層106上に酸化マグネシウム（MgO）を電子ビーム蒸着法によって成膜し、焼成を行い、保護層107を形成する。

#### 【0077】

このようにして、前面板90を作製する。次に、背面板91の作製方法について説明する。

#### 【0078】

平坦な背面ガラス基板111の一主面に、銀ペーストをライン状に複数本塗布した後、背面ガラス基板111全体を加熱して銀ペーストを焼成することによって、アドレス電極112を形成する。

#### 【0079】

次に、隣り合うアドレス電極112の間にガラスペーストを塗布し、背面ガラス基板111全体を加熱してガラスペーストを焼成することによって、隔壁114を形成する。

#### 【0080】

次に、隣り合う隔壁114同士の間、R、G、B各色の蛍光体インクを塗布し、背面ガラス基板111を約500℃に加熱して上記蛍光体インクを焼成することによって、蛍光体インク内の樹脂成分（バインダー）等を除去して蛍光体層115を形成する。

#### 【0081】

次に、前面板90と背面板91とを封着ガラスを用いて貼り合わせる。その後、封止された内部を高真空排気したのち、希ガスを封入する。

#### 【0082】

このようにして、PDP100が得られる。なお、上述したPDPおよびその製造方法は一例であり、本発明はこれに限定されない。

#### 【実施例】

#### 【0083】

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0084】

＜無鉛ガラスの作製および評価＞

本発明の無鉛ガラスおよび比較例の無鉛ガラスを作製した。表1および2に本発明の無鉛ガラス（実施例1～24）の組成を示し、表3に比較例の無鉛ガラス（比較例25～4

0) の組成を示す。なお、表中では、 $\text{SiO}_2$ などを $\text{SiO}2$ といったように表記する。

【0085】

【表1】

ガラス組成\ No.	実 施 例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\text{SiO}_2$	15.0	10.0	1.0	14.9	9.8		1.6	1.4				1.2
$\text{B}_2\text{O}_3$	28.1	30.9	31.5	10.0	15.0	50.0	30.6	24.7	26.9	27.5	31.3	24.4
$\text{ZnO}$	27.0	28.1	26.4	33.9	35.7	26.1	32.3	42.3	50.0	27.1	26.8	38.0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.3	2.7	1.8	0.7	3.2	0.7	0.8	1.1	1.3	10.0	8.0	0.1
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	23.2	16.5	11.4	28.3	19.7	9.5	13.7	12.9	8.1	27.4	24.5	15.8
$\text{CaO}$		5.6	17.2	5.4			1.3	5.6	2.6	1.4	3.3	7.3
$\text{SrO}$				1.2	4.1				2.2	2.8		5.2
$\text{BaO}$	6.4	6.2	10.7	5.6	12.5	13.7	19.7	12.0	8.9	3.8	6.1	8.0
ガラス転移点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	489	486	483	489	489	469	475	474	469	468	473	470
軟化点( $^{\circ}\text{C}$ )	590	584	579	588	586	571	571	569	563	594	579	569
熱膨張係数 ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	63	62	70	74	72	65	71	69	68	64	65	72
比誘電率	10	10	9.6	11	10	8.9	10	9.7	9.8	11	10	10
ガラス安定性	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
総合評価	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎

【0086】

【表2】

ガラス組成\ No.	実 施 例											
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
$\text{SiO}_2$	1.6	1.1	3.8	3.5	2.5	0.8	3.4	0.8	3.2	0.3	1.4	0.6
$\text{B}_2\text{O}_3$	24.2	35.4	28.2	28.0	38.2	29.7	36.5	30.2	34.2	26.7	33.3	28.4
$\text{ZnO}$	39.3	37.3	26.0	27.5	27.6	27.1	28.6	26.4	32.6	30.9	32.1	28.5
$\text{Al}_2\text{O}_3$		0.6	2.2	4.4	0.3	0.6	0.7	0.8	0.5	0.5	1.5	1.0
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	14.3	2.0	18.8	30.0	26.4	3.8	25.8	3.8	24.5	3.6	26.7	3.5
$\text{CaO}$	6.2	3.8	4.6	3.3	5.0	38.0					2.5	10.8
$\text{SrO}$	6.8	3.0		1.8			5.0	38.0			0.9	4.9
$\text{BaO}$	7.6	16.8	16.4	1.5					5.0	38.0	1.6	22.3
ガラス転移点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	477	488	486	460	469	485	465	489	462	491	459	492
軟化点( $^{\circ}\text{C}$ )	578	590	587	563	570	582	568	588	564	590	560	588
熱膨張係数 ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	73	68	72	72	64	83	63	84	64	80	63	81
比誘電率	10	8.2	10	11	11	8.6	11	9.1	11	9.6	11	9.4
ガラス安定性	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○
総合評価	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○

【0087】

【表 3】

ガラス組成／ No.	比															較										例																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				

## 【0088】

表1, 2, 3に示す組成の割合は、重量百分率である。表1～3に示す組成となるように原料を混合し、1100～1200℃の電気炉中で白金ルツボを用いて1時間熔融した。そして、得られた熔融ガラスを、真鍮板プレス法を用いて急冷し、ガラスカレットを製作した。

## 【0089】

(ガラスの評価)

ガラスの軟化点は、マクロ型示差熱分析計を用いて測定し、第2吸熱ピークの値を採用



した。ガラス転移点および熱膨張係数は、カレットを再溶融して4 mm×4 mm×20 mmのロッドを形成し、熱機械分析計を用いて測定した。比誘電率は、カレットを再溶融して50 mm×50 mm×厚さ3 mmの板を形成し、その表面に電極を蒸着してLCRメータを用いて周波数1 MHzにて測定した。ガラス安定性は、耐水や、示差熱分析計によるエンタルピー変化の測定、X線回折法および光学顕微鏡による結晶の有無の観察によって評価した。また、実施例および比較例のガラスの安定性も評価した。

#### 【0090】

評価結果、および総合評価を表1～3に示す。なお、ガラス安定性に関する評価における◎、○、△、×の定義は、以下の通りである。

◎：ガラス化し、軟化点より高温の温度域でエンタルピー変化は確認されず、またX線回折法や光学顕微鏡でも結晶は確認されなかったもの。

○：ガラス化し、軟化点より高温の温度域でエンタルピー変化が確認されたものの、X線回折法や光学顕微鏡では結晶は確認されなかったもの。

△：ガラス化したものの、軟化点より高温の温度域でエンタルピー変化が確認され、X線回折法では結晶に基づく回折ピークは観測されないものの、光学顕微鏡により結晶が確認されたもの。

×：ガラス作製時にガラス化しなかったもの。

#### 【0091】

また、表1～3において、総合評価は、軟化点が600℃未満、より好ましくは595℃未満であること、比誘電率は11以下であること、熱膨張係数は $60 \times 10^{-7} \sim 85 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $65 \times 10^{-7} \sim 85 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲にあること、を目標基準とし、更にガラスとしての安定性を考慮して総合的に評価した。

#### 【0092】

なお、総合的な評価についての◎、○、△、×の定義は、以下の通りである。

◎：ガラスとして安定であり、かつ各物性値がより好ましい目標物性範囲内であり、各物性のバランスも取れている。

○：ガラスとして安定であり、各物性値は目標物性範囲内であるが、各物性値の少なくとも一つはより好ましい目標物性の範囲外である。

△：ガラスとしては安定であるが、各物性値の少なくとも一つは目標物性の範囲外である。

×：ガラス化せず、ガラス材料として無効である。

#### 【0093】

表1および2から明らかなように、実施例1～24の各試料は、いずれも30～300℃の温度範囲において $60 \sim 85 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の熱膨張係数を有し、軟化点が600℃以下であり、比誘電率は11以下であり、ガラスとしての安定性も良好であった。

#### 【0094】

特に、実施例3、5～9、11、12、14～16の無鉛ガラスは、上記諸物性のバランスが取れているとともに、ガラスとしての安定性も最も良好であり、優れた特性を示した。

#### 【0095】

それに対して、表3に示す比較例25～40のガラスは、実施例の各試料に比べて比誘電率が高い、熱膨張係数が目標範囲に一致しない、ガラスが不安定である、といった問題を有し、有用な材料ではなかった。

#### 【0096】

<PDPの作製および評価>

以下では、PDPを作製して評価した結果を示す。

#### 【0097】

(無鉛ガラス粉末の作製)

諸物性、およびガラス安定性に優れた性質を示した上記実施例3、5～9、11、12、14～16のガラスと同様の組成となるように原料を調合して混合し、1100～12

00℃の電気炉中で白金ルツボを用いて1時間溶融した。その後、ツインローラー法によってガラスカレットを作製し、ボールミルによってガラスカレットを粉砕して粉末を作製した。

【0098】

また、比較例として、本発明の無鉛ガラスではないガラスの粉末（比較例51～53）および、誘電体材料として一般的に用いられている有鉛ガラスの粉末（比較例101）を用意した。

【0099】

作製した実施例の無鉛ガラス粉末および比較例のガラス粉末の平均粒径は、1.5～2.5μmである。これらのガラス粉末の組成および平均粒径を表4に示す。

【0100】

【表 4】

ガラス組成\No.	実 施 例										比較例				
	3	5	6	7	8	9	11	12	14	15	16	51	52	53	101
SiO <sub>2</sub>	1.0	9.8		1.6	1.4			1.2	1.1	3.8	3.5	5.8	1.2		38.6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.5	15.0	50.0	30.6	24.7	26.9	31.3	24.4	35.4	28.2	28.0	29.7	34.0	32.5	6.2
ZnO	26.4	35.7	26.1	32.3	42.3	50.0	26.8	38.0	37.3	26.0	27.5	20.0	23.4	25.6	10.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8	3.2	0.7	0.8	1.1	1.3	8.0	0.1	0.6	2.2	4.4	4.6	1.5	7.6	3.4
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.4	19.7	9.5	13.7	12.9	8.1	24.5	15.8	2.0	18.8	30.0	20.1	11.8	26.1	
CaO	17.2			1.3	5.6	2.6	3.3	7.3	3.8	4.6	3.3	4.7	14.7	3.5	5.3
SrO		4.1				2.2		5.2	3.0		1.8		2.2		
BaO	10.7	12.5	13.7	19.7	12.0	8.9	6.1	8.0	16.8	16.4	1.5	15.1	11.2	4.7	
PbO															41.3
平均粒径(μm)	2.4	1.7	1.9	2.3	2.5	1.5	2.4	2.2	2.4	1.8	2.1	1.8	2.4	2.4	2.1
焼成温度	585	590	575	575	575	570	585	575	590	590	570	590	585	585	575
放電バラツキ	89	62	91	65	58	56	86	60	61	92	82	99	98	95	100
相対強度	0.63	0.77	0.61	0.76	0.80	0.81	0.65	0.78	0.78	0.61	0.68	0.59	0.59	0.60	0.57

### 【0101】

#### （ガラスペーストの調製）

樹脂であるエチルセルロースと溶剤である $\alpha$ -ターピネオールとを、その重量比が5：30となるように混合して攪拌し、有機成分を含む溶液を調製した。ついで、この溶液と表4に示す実施例のガラス粉末（実施例3、5～9、11、12、14～16）とを、重量比65：35で混合し、3本ローラーで混合および分散させてガラスペーストを調製した。同様に、上記溶液と比較例のガラス粉末（比較例51、52、53、101）を用いてガラスペーストを調製した。

### 【0102】

#### （PDPの作製）

厚さ約2.6mmの平坦なソーダライムガラスからなる前面ガラス基板の面上に、ITO（透明電極）の材料を所定のパターンで塗布し、乾燥した。次いで、銀粉末と有機ビヒクルとの混合物である銀ペーストをライン状に複数本塗布した後、上記前面ガラス基板を加熱することにより、上記銀ペーストを焼成して表示電極を形成した。

### 【0103】

表示電極を作製したフロントパネルに、上述したガラスペーストをブレードコーター法を用いて塗布した。その後、上記前面ガラス基板を90℃で30分間保持してガラスペーストを乾燥させ、570～590℃の温度で10分間焼成することによって誘電体層を形成した。

### 【0104】

上記誘電体層上に酸化マグネシウム（MgO）を電子ビーム蒸着法によって蒸着したのち、焼成することによって保護層を形成した。

### 【0105】

一方、以下の方法で背面板を作製した。まず、ソーダライムガラスからなる背面ガラス基板上にスクリーン印刷によって銀を主体とするアドレス電極をストライプ状に形成した。続いて、誘電体層を形成した。次に、誘電体層上に、隣り合うアドレス電極の間に、隔壁を形成した。隔壁は、スクリーン印刷および焼成を繰り返すことによって形成した。

### 【0106】

次に、隔壁の壁面と隔壁間で露出している誘電体層の表面に、赤（R）、緑（G）、青（B）の蛍光体ペーストを塗布し、乾燥・焼成して蛍光体層を作製した。

### 【0107】

作製した前面板、背面板を封着ガラスを用いて貼り合わせた。そして、放電空間の内部を高真空（ $1 \times 10^{-4}$ Pa）程度に排気したのち、所定の圧力となるようにNe-Xe系放電ガスを封入した。このようにして、PDPを作製した。

### 【0108】

#### （PDPの評価）

作製したPDPの放電遅れ時間のバラツキ（放電バラツキ）の相対的な大きさを評価した。具体的には、比較例101の有鉛ガラス粉末を用いたPDPの放電バラツキを100%として、各PDPの放電バラツキを評価した。評価結果を表4に示す。また、ZnOの添加量に対する放電バラツキの相対的な大きさを図3に示す。

### 【0109】

図3に示すように、無鉛ガラスにおけるZnOの含有量が増加するに伴い、放電バラツキが低減した。ZnOの添加量が26wt%程度以上となると放電バラツキが大きく低下し、32wt%程度以上となると放電バラツキが低い値で安定した。

### 【0110】

以上の結果から明らかなように、本発明のPDPでは、従来のPDPに比べて放電バラツキを低減するとともに放電バラツキを均一化する効果が得られる。そのため、アドレス期間において放電遅れが発生したとしても、アドレスパルスの印加タイミングを放電遅れ時間に合わせて遅延させたり、パルス幅を設定したりすることによって、確実にアドレッシングを行うことが可能となる。そのため、本発明によれば、良好な画像表示性能を有す

る PDP が得られる。

#### 【0111】

（保護層の評価）

表4および図3で示したサンプルについて、駆動時のカソードルミネッセンスを測定し、保護層に特有の発光スペクトルと放電バラツキとの関係を検討した（カソードルミネッセンス法）。カソードルミネッセンス法（CL）とは、試料に電子線を照射し、そのエネルギー緩和過程としての発光スペクトルを検出し、発光スペクトルから試料中の欠陥の存在とその構造の情報を得る分析法である。

#### 【0112】

各試料のスペクトルには、ほぼ3つのピーク（それぞれ発光波長約410nm、約510nm、約740nm）が観察された。その各ピークの波長の値は、保護層のバンドギャップ内に存在する欠陥順位のエネルギーと相関を有する。したがって、発光波長約740nmのピークが大きいほど、保護層から放出される放電に寄与する電子の数が多く、放電遅れを抑制でき、かつ放電バラツキを抑える効果が期待できる。発光波長約410nmのピーク強度に対する発光波長約740nmのピークの相対強度を結果を表4に示す。また、その結果をZnOの含有量に対してプロットした結果を図4に示す。

#### 【0113】

表4より、実施例のガラスを用いたPDPは、比較例のガラスを用いたPDPよりも相対強度が強かった。また、図4に示すように、発光波長約410nmのピーク強度に対する発光波長約740nmのピークの相対強度は、ZnO含有量の増加に伴って上昇した。特に、ZnOの含有量が26wt%程度以上となると相対強度が大きく上昇し、32wt%程度以上となると相対強度は緩やかに安定して上昇した。このように、放電遅れを抑制するためには、ZnOの含有量が26wt%以上とすることが好ましく、32wt%以上とすることがより好ましい。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0114】

本発明は、無鉛ガラス、ガラスペーストに適用でき、特にプラズマディスプレイパネルの表示電極やアドレス電極を被覆するための誘電体層の形成に好適に適用できる。また、本発明は、プラズマディスプレイに適用できる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0115】

【図1】本発明のPDPの一例を模式的に示す図である。

【図2】PDPの駆動波形の一例を示す図である。

【図3】ZnOの含有量と放電バラツキとの関係を示す図である。

【図4】ZnOの含有量と約740nmのピークの相対強度との関係を示す図である。

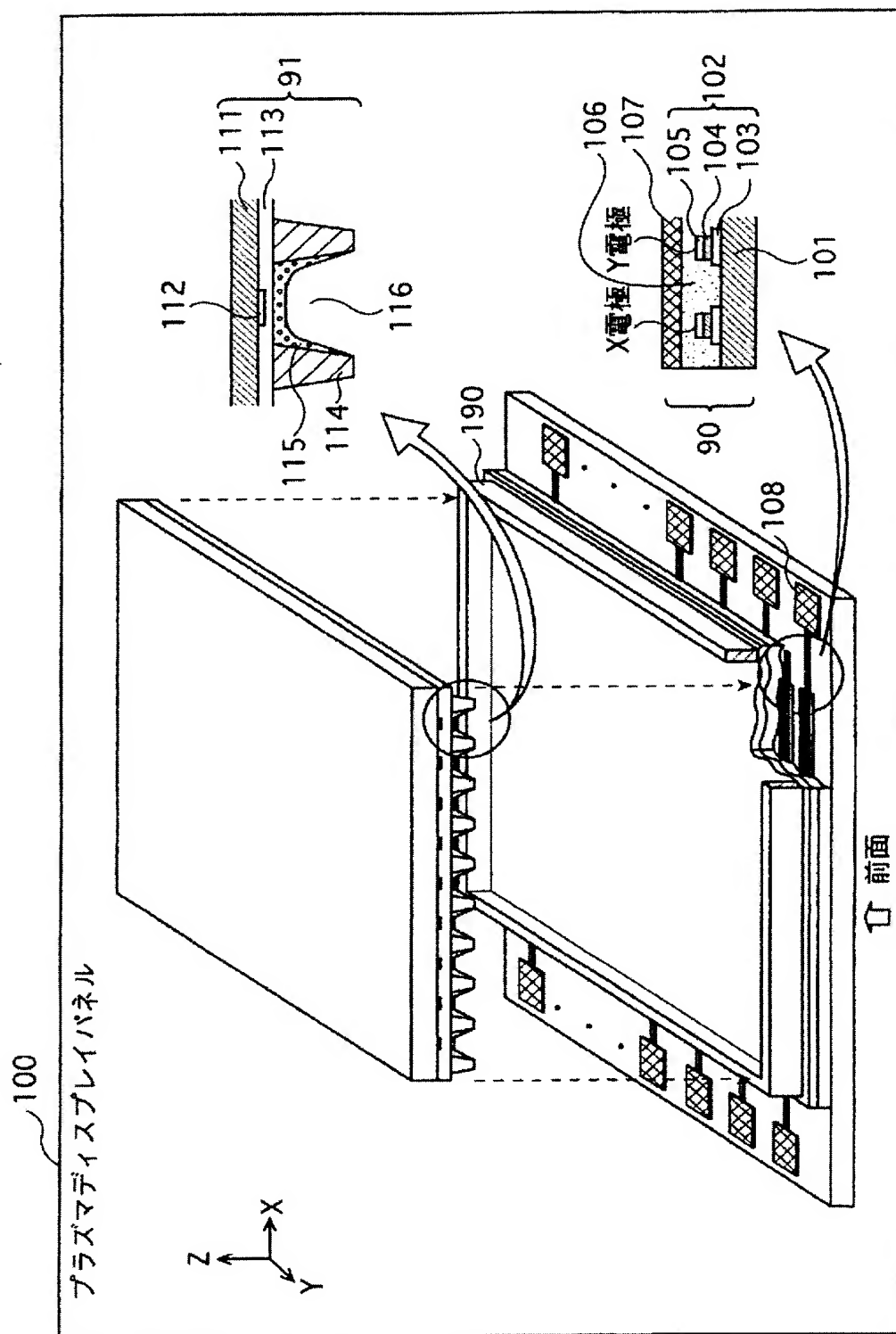
。

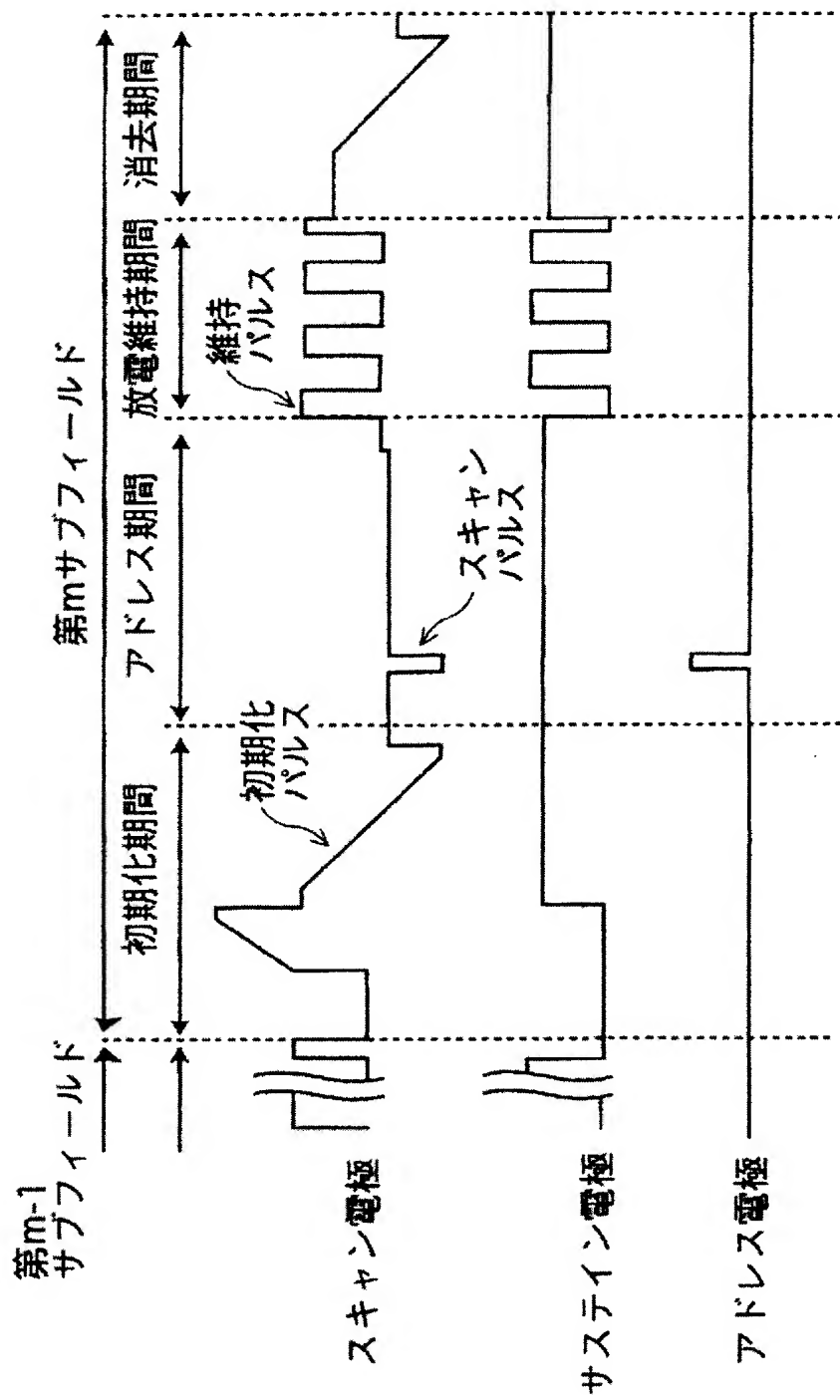
#### 【符号の説明】

#### 【0116】

- 90 前面板
- 91 背面板
- 100 PDP
- 101 前面ガラス基板
- 102 表示電極
- 103 透明電極
- 104 黒色電極膜
- 105 バス電極
- 106 誘電体層
- 107 保護層
- 108 端子部
- 111 背面ガラス基板

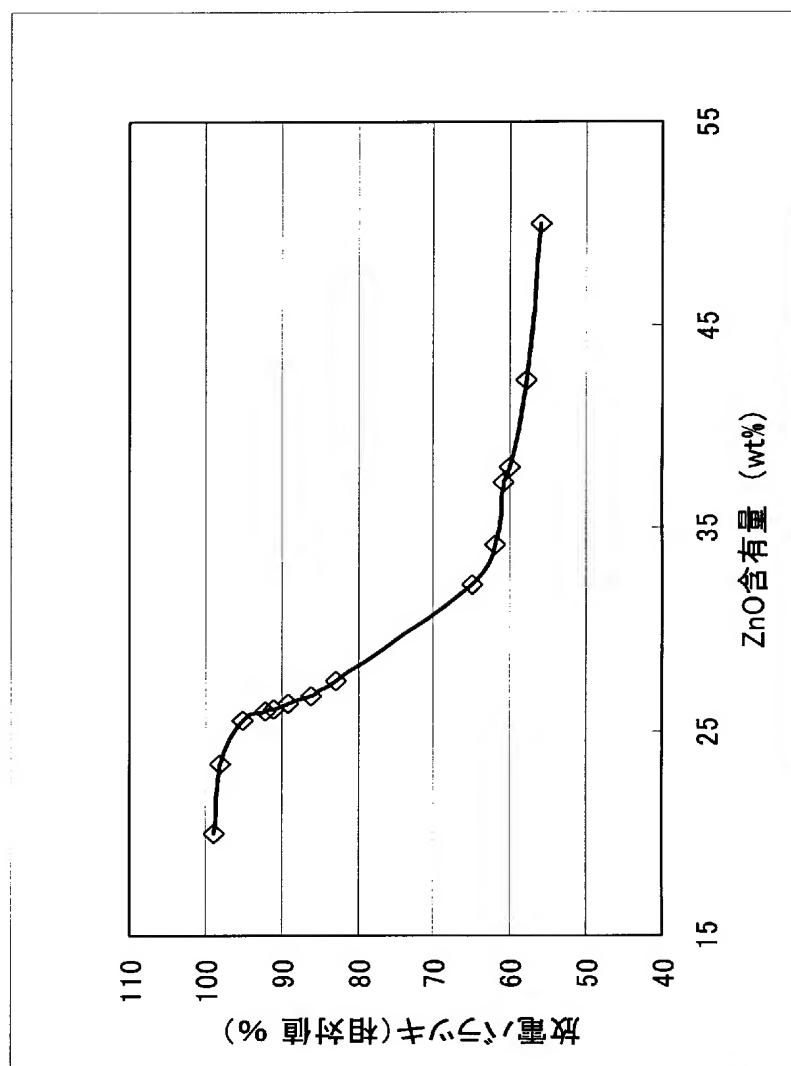
- 1 1 2 アドレス電極
- 1 1 3 誘電体層
- 1 1 4 隔壁
- 1 1 5 蛍光体層
- 1 1 6 放電空間
- 1 9 0 封着ガラス



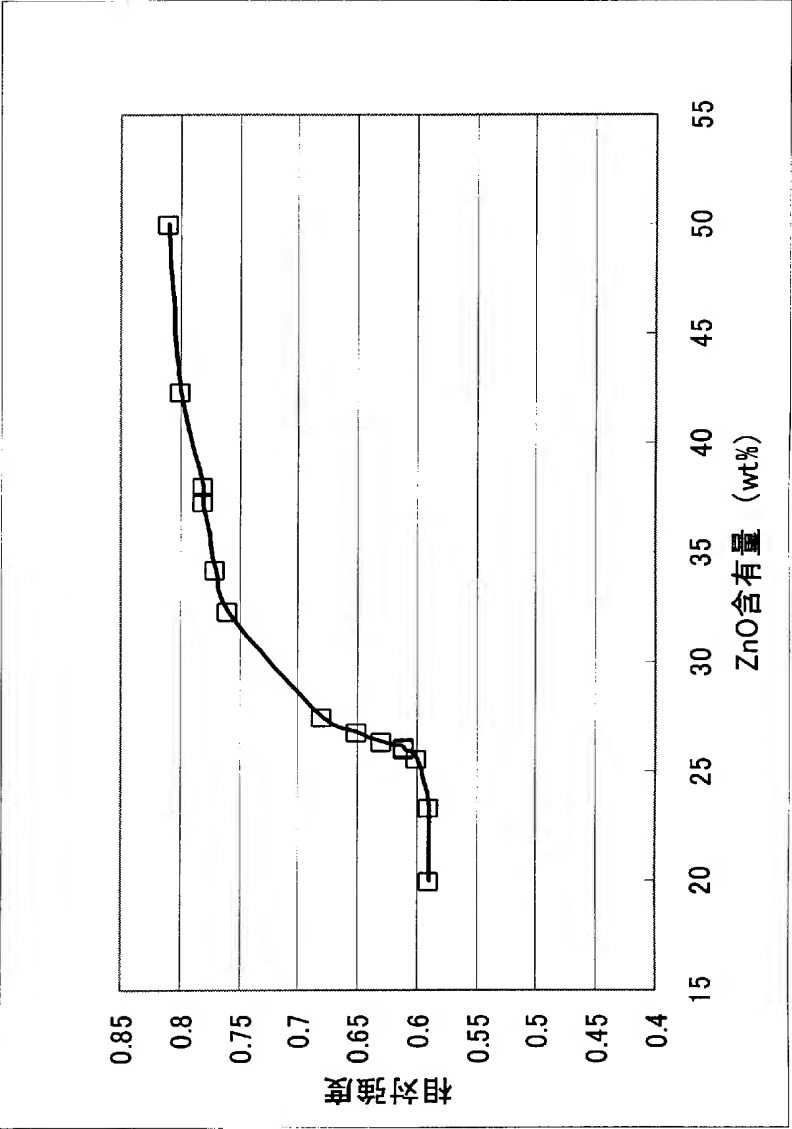




【図 3】



【图 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 鉛を含まない新規な無鉛ガラスならびにそれを用いたガラスペーストおよびプラズマディスプレイパネルを提供する。

【解決手段】  $\text{SiO}_2$ : 0～15wt%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ : 10～50wt%、 $\text{ZnO}$ : 26～50wt%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0～10wt%、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : 2～30wt%、 $\text{RO}$ : 5～38wt% [ただし、 $\text{RO}$ は $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ および $\text{BaO}$ から選ばれる少なくとも1つの酸化物を示す。]を組成成分として含有し実質的に鉛を含まない無鉛ガラスである。本発明のプラズマディスプレイパネルは、少なくとも1つの電極が上記無鉛ガラスを含む誘電体層で被覆されている。

【選択図】 なし

## 出願人履歴

0 0 0 0 0 5 8 2 1

19900828

新規登録

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

松下電器産業株式会社